

PAT-NO: JP406122766A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06122766 A
TITLE: MODIFIED POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN AND
CONNECTOR MADE
THEREFROM
PUBN-DATE: May 6, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
WAKABAYASHI, NOBUKATSU
OMURA, JUNICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI KASEI CORP	N/A

APPL-NO: JP04254925

APPL-DATE: September 24, 1992

INT-CL (IPC): C08G075/02, C08K005/54 , C08L081/02 , H01R013/46

US-CL-CURRENT: 525/537

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject resin which has remarkably improved elongation and toughness in comparison with the conventional glass-fiber-reinforced PPS resin, is excellent in resistances to heat and chemicals, and is useful esp. for an automotive connector.

CONSTITUTION: The objective resin having an improved toughness (an elongation at break of 10% or higher) is obtd. by mixing 100 pts.wt. polyphenylene sulfide resin (pref. one obtd. by copolymerizing a dihalogenobenzene with a sulfur source in an org. solvent, pref. in the presence of an alkali metal carboxylate) with 0.1-5 pts.wt. alkoxysilane compd. at 100-400°C for at least 30sec. A connector is made from this resin.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122766

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 75/02	NTX	7308-4 J		
C 08 K 5/54				
C 08 L 81/02	L R G	7308-4 J		
H 01 R 13/46	A	7161-5 E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-254925	(71)出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日 平成4年(1992)9月24日	(72)発明者 若林 信克 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成 株式会社茅ヶ崎事業所内
	(72)発明者 大村 淳一郎 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成 株式会社茅ヶ崎事業所内
	(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 改質ポリフェニレンサルファイド樹脂及びこれからなるコネクター

(57)【要約】

【構成】 ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部(好ましくはアルカリ金属カルボン酸塩の存在下ジハロゲン化ベンゼンとイオウ源とを有機溶媒中で重合させることにより得られるもの)に対し、アルコキシシラン化合物0.1~5重量部を加え、100~400°Cにて30秒以上混練処理することにより得られる韌性の改良された(引張り伸び率10%以上)改質ポリフェニレンサルファイド樹脂、及びこれからなるコネクター。

【効果】 従来のガラス繊維入りPPS樹脂に比べ伸びや韌性が著しく改良され、且つ耐熱性や耐薬品性に優れしており、特に自動車用コネクターとして好適に用いられる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対し、アルコキシラン化合物0.1~5重量部を加え、100~400°Cにて30秒以上混練処理することにより得られる韌性の改良された改質ポリフェニレンサルファイド樹脂。

【請求項2】 ASTM-D-638に準じて測定した引張り伸び率が10%以上である、請求項1記載の改質ポリフェニレンサルファイド樹脂。

【請求項3】 アルカリ金属カルボン酸塩の存在下、ジハロゲン化ベンゼンとイオウ供給源とを有機溶媒中で重合させることにより得られるポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対し、アルコキシラン化合物0.1~5重量部を加えることを特徴とする、請求項1記載の改質ポリフェニレンサルファイド樹脂。

【請求項4】 請求項1~3記載の改質ポリフェニレンサルファイド樹脂を成形してなるコネクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、韌性の改良された改質ポリフェニレンサルファイド樹脂及びこれを用いたコネクターに関する。詳しくは、本発明は、特定の触媒の存在下に重合されたポリフェニレンサルファイドとアルコキシラン化合物とを加熱混練することにより得られる、引張伸び率が著しく改良された改質ポリフェニレンサルファイド樹脂及びこれを用いたコネクターに関する。

【0002】

【従来の技術】電気・電子機器や産業機械等の電気制御用配線部品としてのコネクターには、従来から、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂等が用いられており、特に近年、自動車の電子化の急激な進歩に伴い、自動車に用いられるコネクターの量が増大している。

【0003】自動車用コネクターは、自動車の室内の他、エンジンルーム内でも使われるため、韌性や電気絶縁性のみならず、耐熱性、耐薬品性等に加え、耐湿性、吸水時の寸法安定性、耐塩化カルシウム性等にも優れていることが要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような要求に対応できるコネクター材料としては、エンジニアリングプラスチックスのうちでも特にポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、PPS樹脂と略す。）が、耐熱性、難燃*

2

* 性、耐薬品性及び耐加水分解性に優れていることから、近年注目されている。

【0005】しかし、PPS樹脂は、非強化では脆く、熱変形温度も低いため、一般にガラス繊維等で強化して使用されるが、このような強化型PPS樹脂は、韌性が著しく低下するため、高い韌性を必要とするコネクター用、特に自動車のワイヤーハーネス用コネクターなどの用途には適さないという問題があった。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱性、耐薬品性、難燃性等に優れたPPS樹脂の韌性を改良させることにより好適なコネクター用成形材料を得るべく鋭意検討した結果、PPS樹脂をアルコキシラン化合物と共に特定の温度で加熱混練することにより韌性が大幅に向上することを見出し、本発明に到達した。

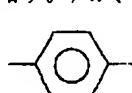
【0007】すなわち、本発明の要旨は、ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対し、アルコキシラン化合物0.1~5重量部を加え、100~400°Cにて30秒以上混練処理することにより得られる韌性が改良された改質ポリフェニレンサルファイド樹脂及びこれを成形してなるコネクターに存する。従来、アルコキシラン化合物は、ガラス繊維入りPPS樹脂組成物に配合して流動性を変化させたり耐加水分解性を向上させる目的で使用されることが知られており（特開昭58-65750）、また、強化剤を含まない系においてアルコキシラン化合物を配合することにより、高重合度が得られにくいPPS樹脂の溶融粘度を増大しうることが知られている（特開昭63-251430）。

【0008】しかし、本発明は、特定の直鎖状PPS樹脂に一定条件下アルコキシラン化合物を配合することにより、意外にも引張り伸び率が10%以上という高い韌性を有する成形材料が得られることを見出した点に特徴があるものであり、引張り伸び率が高々4~5%しかない特開昭63-251430号に記載されたPPS樹脂や特開昭58-65750号に記載された無機フィラー入りPPS樹脂では達成しえない高韌性を有する点で、従来技術とは異なる。

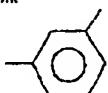
【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるPPS樹脂は、構造式-Ar-S-で表わされる繰り返し単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上有するホモポリマー又はコポリマーである。ここで、上記構造式中、Arは、

【0010】

【化1】

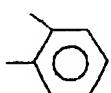


(p-フェニレン基)



(m-フェニレン基)

または



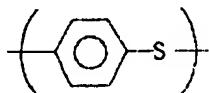
(o-フェニレン基)

3

【0011】を表わし、これらは各々その芳香環にアルキル基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基）、フェニル基、ベンジル基等の置換基を有していてもよい。これらのうち、特に好ましいのは、Arがp-フェニレン基の場合、すなわち下記構造式で表わされる繰り返し単位90モル%以上からなるPPS樹脂である。

【0012】

【化2】



【0013】また、Arがp-フェニレン基である繰り返し単位70モル%以上と、Arがm-フェニレン基である繰り返し単位とのブロック共重合体も、耐熱性や機械的物性に優れており、好適である。PPS樹脂の製造法については特に制限はなく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒中でp-ジクロルベンゼン等のジハロベンゼンと硫化ナトリウム等のイオウ供給源とを反応させて得られるものが用いられる。

【0014】このようにして得られたPPS樹脂を融点以下の温度で熱処理して高分子量化した、いわゆる架橋型を用いることもあるが、本発明の高韌性を達成しうるPPS樹脂としては、特定の触媒の存在下にp-ジハロゲノベンゼン等のハロゲン化ベンゼンとイオウ供給源とを反応させて得られる実質的に直鎖状の高分子量PPS樹脂が好ましい。

【0015】本発明のPPS樹脂製造に用いられるイオウ供給源としては、アルカリ金属硫化物及びアルカリ金属重硫化物のうちから成る群から選択されるが、これらのうち好ましいものは、式M₂S（Mはナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属）で表わされるアルカリ金属硫化物であり、このうち特に好ましいものは、硫化ナトリウムである。尚、工業的には、好ましくは、アルカリ金属重硫化物を水酸化ナトリウム等の塩基とともに供給し、反応系内でアルカリ金属硫化物とする方法が採用される。この場合、併用される塩基は、アルカリ金属重硫化物がアルカリ金属硫化物となるに充分な量、好ましくは1.0～1.2当量使用するのが好ましい。

RCO₂M

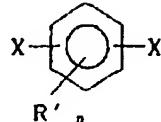
【0021】で表わされるアルカリ金属カルボン酸塩が好適に用いられる。ここで、式(II)中、Rは、アルキル、シクロアルキル、及びアリール、及びアルキルアリール、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル、アリールシクロアルキル、アルキルアリールアルキル、及びアルキルシクロアルキルアルキルのうちから選択されるヒドロカルビル基であり、好ましくは炭素数1～20のものである。

【0022】Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムから成る群から選択されるアル

* 【0016】本発明で用いられるジハロゲン化ベンゼンは、式(I)

【0017】

【化3】



(I)

【0018】(式(I)中、各Xは塩素、臭素、ヨウ素から成る群から選択され、且つR'は水素及び炭化水素基から成る群から選択され、この場合炭化水素基としてはアルキル、シクロアルキル、及びアリール基、及びアルカリール、アラルキルなどのようなそれらの組合せであってもよい。nは1～4の整数を示す。尚、使用されたジハロゲンベンゼン少なくとも50モル%中においては各R'が水素でなければならることを条件にして、各分子中における炭素原子の総数は6ないし約24個の範囲内にある)によって表わすことができるものであり、具体的には、p-ジクロルベンゼン、p-ジブロムベンゼン、m-ジクロルベンゼン、m-ジブロムベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロル-4-ブロムベンゼン、1-クロル-4-ヨードベンゼン、1-ブロム-4-ヨードベンゼン、2・5-ジクロルトルエン、2・5-ジクロル-p-キシリレン、1-エチル-4-イソプロピル-2・5-ジブロムベンゼン、1・2・4・5-テトルメチル-3・6-ジクロルベンゼン、1-ブチル-4-シクロヘキシル-2・5-ジブロムベンゼン、1-ヘキシル-3-ドデシル-2・5-ジクロルベンゼン、1-オクタデシル-2・5-ジヨードベンゼン、1-フェニル-2-クロル-5-ブロムベンゼン、1-p-トリアリル-2・5-ジブロムベンゼン、1-ベンジル-2・5-ジクロルベンゼン、1-オクチル-4-(3-メチルシクロベンチル)-2・5-ジクロルベンゼン、及びその他同種類のもの、及びそれらの混合物を包含する。

【0019】本発明のPPS樹脂製造に用いられる触媒としては、式(II)

【0020】

【化4】

(II)

※カリ金属である。Rとして特に好ましいのは、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基である。Mはリチウム又はナトリウムであるのが好ましく、リチウムが最も好ましい。所望によっては、アルカリ金属カルボン酸塩を水和物として、又は水溶液あるいは分散液として使用することができる。

【0023】本発明の方法において使用することのできるアルカリ金属カルボン酸塩の例には、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム等が挙げられる。本発明の

PPS樹脂は、有機アミド等の有機溶媒中で重合して得られるが、ここで使用される有機アミドは、使用される反応温度及び圧において実質的に液状である必要がある。有機アミドは環式でも非環式でもよく、炭素数1～10のものが好ましい。具体的にはホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N・N-ジメチルホルムアミド、N・N-ジメチルアセトアミド、N-エチルプロピオンアミド、N・N-ジプロピルブチルアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、N・N'-エチレン-ジ-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素等が挙げられ、これらは混合して使用してもよい。特に好ましいのは、N-メチル-2-ピロリドンである。

【0024】本発明のPPS樹脂は、上述したイオウ源とp-ジハロゲンベンゼンをN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒中で200～450°C、好ましくは24*

Y-Si-(OR")₃

(III)

【0027】(式(III)中、Yはビニル基、エポキシ基、アミノ基、チオール基、ウレア基等を含有する有機基を表わし、R"はメチル基又はエチル基を表わす。)である。具体的には、ビニルアルコキシラン、エポキシアルコキシラン、アミノアルコキシラン、メルカプトアルコキシラン、ウレアドアルコキシランからなる群から選ばれた少くとも一種であり、好ましくは、ビニルアルコキシランとしては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、α-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシランがある。エポキシアルコキシランとしては、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーチリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーチリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等がある。

【0028】アミノアルコキシランとしては、α-アミノプロピルトリメトキシシラン、α-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-α-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。メルカプトアルコキシランとしては、α-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、α-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、また、ウレアドシランとしては、α-(2-ウレアドエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、α-ウレアドプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0029】これらのうち、好ましくは、エポキシアルコキシラン又はアミノアルコキシランが用いられる。本発明においては、ポリフェニレンサルファイト樹脂100部に対しシラン化合物は0.01～5重量部、※50

* 0～350°C、より好ましくは240～285°Cの温度で数時間加熱重合することにより得られる。重合体は、反応液を沪過後水洗するか、反応混合物を水中に投入して水洗するか、または反応混合物から溶媒を蒸留除去若しくはフラッシュ除去などして取り出され、更に水洗又は必要に応じ溶剤で洗浄した後乾燥される。このようにして得られたPPS樹脂の分子量は、メルトフローレート(MFR)で、好ましくは50～1500、特に好ましくは200～1000である。

10 【0025】このような直鎖状PPS樹脂の製造方法としては、詳しくは特公昭52-12240に記載されている。本発明の韌性の改良された改質ポリフェニレンサルファイト樹脂の製造に用いられるアルコキシラン化合物は、式(III)

【0026】

【化5】

※好ましくは0.1～2重量部であるが、特に、0.6～1.5重量%において飛躍的に韌性が向上するという特徴がある。シラン化合物の量が少なすぎる場合には、本来の目的とする効果が得られず、逆に多すぎる場合には、ゲルの生成等の副反応を起こし、増粘が激しくなり、得られた改質ポリフェニレンサルファイト樹脂の耐熱性が低下するので好ましくない。

【0030】改質ポリフェニレンサルファイト樹脂を得るために100°C～400°C、実質的にはシラン化合物の沸点以下(約160°C)からポリフェニレンサルファイト樹脂の融点より70°C程度高い温度で、少くとも30秒以上、好ましくは15分以内、より好ましくは2分～10分程度の時間加熱処理することが必要である。ポリフェニレンサルファイト樹脂とシラン化合物を十分反応させるためである。加熱処理装置としては、回分式のニーダや連続押出に適した一軸又は2軸の混練装置が用いられる。また、反応熱の除去のために冷却設備が付帯されているものが望ましい。

【0031】尚、本発明の改質ポリフェニレンサルファイト樹脂にあたっては、その他に酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、着色剤等の公知の添加剤を添加することができる。又、本発明の目的を損なわない程度の少量の他種ポリマーやエラストマーをブレンドすることもできる。又さらに本発明の目的を損なわない程度の少量の無機質充填剤を添加することもできる。

【0032】本発明のコネクターは、このようにして得られた改質ポリフェニレンサルファイト樹脂を、公知の方法で射出成形することにより製造される。

【0033】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれらに

限定されるものではない。尚、本実施例における各種物性の測定方法は、次の通りである。

【0034】(1)引張り強度及び引張り伸び率
ASTM-D-638に準じて測定した。

(2)曲げ弾性率

ASTM-D-790に準じて測定した。

(3)荷重たわみ温度

ASTM-D-648に準じ4.6kg/cm²荷重にて測定した。

【0035】(4)コネクター機能性

ランス及びロック部を有するコネクター型の成形を行ない、はめあわせることにより嵌合性について評価した。

○…異常なし

△…ロック部及びランスの変形有り

×…ロック部及びランスの折れ有り

【0036】<実施例1～15>表1に示す様な成分、組成に、離型剤としてポリエチレンワックス(分子量4000)を0.5重量部加え、タンブラーにて2分間予備混合した混合物を、シリンダー温度300℃に設定した2軸押出機で滞留時間約3分で溶融混練し、ストランドとして押出した後、ペレタイザーで成形用改質ポリフェニレンサルファイド樹脂ペレットを得た。これを用いてシリンダー温度310℃の射出成形機で、140℃金型により、物性測定用のASTM規格に準じた試験片を作成し、引張り強度、引張り伸び率、曲げ弾性率、荷重たわみ温度の測定を行った。又、嵌合性の試験を行い、コネクター機能性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0037】<比較例1～4>シランカップリング剤を用いない他は実施例1と同様にPPS樹脂ペレットを得てこれを成形し、評価した。結果を表1に示す。

【0038】<比較例5～7>ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート樹脂につき、実施例1と同様に成形し、評価した。結果を表2に示す。尚、実施例で用いた材料は、以下の通りである。

【0039】①PPS樹脂

以下のPPS^{*)}を使用した。

P1；メルトフローレート* 100

P2； " 300

P3； " 600

P4； " 1000

*) PPSの製造法

オートクレーブ中に硫化ナトリウム60%水溶液130g、酢酸リチウム二水和物98g、N-メチル-2-ピロリドン250gを仕込み、N₂気流下、1.5時間かけて205℃に昇温し、水60gを含む留出液70mlを生じた。ここに1,4-ジクロルベンゼン150g、N-メチル-2-ピロリドン100gからなる溶液を仕込み、40分かけて265℃に昇温し、3時間保持し

10 た。冷却後、生成物の懸濁液を熱湯2リットルで7回洗浄し、80℃にて10時間真空乾燥し、MFR300のPPS-2を得た。同様な方法により、酢酸リチウム二水和物に代えて安息香酸リチウム128gを用い、265℃にて7時間反応させ、PPS-1を得た。また、同様に酢酸リチウム二水和物68.5gを用い、265℃にて3時間反応させ、PPS-3を得た。PPS-4は、酢酸リチウム二水和物の代わりに酢酸ナトリウム三水和物、136.1gを用い、250℃にて4時間反応させて得た。

20 **メルトフローレートの測定条件：ASTM D1238-79に準じ600±1°F、荷重5kg、オリフィス系φ0.0825±0.0002インチ、オリフィス長0.315±0.001インチにて行なった。

【0040】②シランカップリング剤

C1；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

C2；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

C3；β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

C4；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

C5；γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン

C6；γ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン

【0041】③ポリアミド樹脂(PA-66)

η_{re} 1=2.9(難燃性=HBクラス)

【0042】④ポリブチレンテレフタレート樹脂

PBT-A；難燃性=HBクラス、[η]=1.1

PBT-B；難燃性=V-2クラス、[η]=0.85

【0043】

【表1】

表 1

	P P S (100重量部)	アコキシラン化合物 種類	アコキシラン化合物 (重量部)		引張強さ (kg/cm ²)		引張り伸 び (%)	曲げ弾性 率 (kg/cm ²)	荷重たわ み温度 (°C)	ゴム機能性 の評価
			添加量部	重 量 部	降伏	破断				
比較例 1	P 1	なし	—	—	910	3.7	37000	239	×	○
実施例 1	P 1	C 1	0.8	880	650	17.0	36000	205	○	○
比較例 2	P 2	なし	—	—	900	3.1	37000	247	×	○
実施例 4	P 2	C 1	0.8	890	660	15.6	36300	212	○	○
実施例 5	P 2	C 1	1.0	880	680	18.0	37100	193	○	○
実施例 6	P 2	C 2	0.8	860	610	10.6	35800	215	○	○
実施例 7	P 2	C 2	1.2	830	580	13.3	35000	196	○	○
比較例 3	P 3	なし	—	—	760	2.4	37500	250	×	○
比較例14	P 3	C 1	1.0	890	800	16.2	36800	201	○	○
比較例 4	P 4	なし	—	—	570	1.4	38600	260	×	○
比較例15	P 4	C 1	1.0	880	850	13.4	35300	221	○	○

40【表2】

【0044】

11

表 2

12

樹脂の種類	引張強さ (kg/cm ²)		引張り伸び (%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	荷重たわみ温度 (°C)	コネクターの機能性評価
	降伏	破断				
比較例5 PA-66	780	800	60	33000	180	○
比較例6 PBT-A	550	580	>200	24500	154	○
比較例7 PBT-B	520	460	100	24000	160	○

【0045】

【発明の効果】本発明の改質ポリフェニレンサルファイド樹脂は、従来のガラス繊維入りPPS樹脂に比べ、伸びや韌性の著しい向上が認められ、コネクターのような精密部品の成形時にバリの発生が少なく、かつコネクター製造時の端子圧入割れが発生しにくいだけでなく、コネクターの嵌合時にロック部の折れがない、ランス折れ*

* がなく保持力が高い等、機能性に優れたコネクターが得られる。また、コネクター用材料として一般的に用いられるポリアミド樹脂や、ポリブチレンテレフタレート樹脂に比べ、耐熱性に優れるため、高温下での使用に耐えるものであり、特に自動車のエンジンルーム内等、耐熱を要求される部位に適用が可能であり、自動車用途等、厳しい環境での使用に適するものである。